

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 147/00

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 145/00

C 07 D 309/10

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 30 947 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 30 947

⑫

Aktenzeichen:

P 26 30 947.7

⑬

Anmeldetag:

9. 7. 76

⑭

Offenlegungstag:

3. 2. 77

⑮

Unionspriorität:

⑯

⑰

⑱

10. 7. 75 Japan 84707-75

11. 7. 75 Japan 84946-75

⑤

Bezeichnung:

Sulfinyl- und Sulfonylverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑦

Anmelder:

Kao Soap Co., Ltd., Tokio

⑦

Vertreter:

Hegel, K.Th., Dr.; Dickel, K., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
2000 Hamburg und 8000 München

⑦

Erfinder:

Miyamoto, Norioki, Sakura, Chiba; Inoue, Shigeo, Saitama (Japan)

DT 26 30 947 A 1

DR. KARL TH. HEGEL · DIPL.-ING. KLAUS DICKEL

P A T E N T A N W Ä L T E

2 HAMBURG 60 GROSSE BERGSTRASSE 223 8 MÜNCHEN 60 JULIUS-KREIS-STRASSE 33
POSTFACH 500882 TELEFON (0 40) 39 82 95 TELEFON (0 89) 88 52 10

2630947

Telegramm-Adresse: Doellnerpatent München

Ihr Zeichen:

Unser Zeichen:

8000 München, den

H 2604

Kao Soap Co., Ltd.

1,1-chome, Nihonbashi-Kayabacho

Chuo-ku, Tokyo, Japan

Sulfinyl- und Sulfonylverbindungen und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf neue Verbindungen, die eine antibiotische Funktion besitzen. Im besonderen betrifft die Erfindung Derivate von Allylalkohol und Acrylsäure, wobei die Derivate eine Sulfinylgruppe oder eine Sulfonylgruppe in ihrer β -Position aufweisen.

Bei dem Einsatz herkömmlicher antibiotischer Chemikalien treten viele Probleme auf. Ein Hauptproblem liegt darin,

609885/1228

- 2 -

Postscheckkonto: Hamburg 291220-205 · Bank: Dresdner Bank AG. Hamburg, Kto.-Nr. 3 813 897

daß ein jedes der bekannten antibiotischen Chemikalien nur auf eine kleine Gruppe von Systemen oder Spezies von Mikroorganismen anwendbar ist. Unter den gegenwärtigen Umständen ist es dementsprechend erforderlich, eine Anzahl von verfügbaren antibiotischen Chemikalien verschiedenen Tests zu unterwerfen, um das spezifische Chemikal auszuwählen, das für die Anwendung auf ein bestimmtes System oder Spezies von Mikroorganismen geeignet ist. Obwohl antiobiotische Chemikalien des Phenolsystems in großem Rahmen eingesetzt worden sind, besitzt diese Chemikalienart im allgemeinen nur ein schmales Spektrum antibiotischer Aktivität, und es muß in einer hohen Konzentration angewendet werden. Antibiotische Chemikalien von Halogen-substituierten aromatischen Verbindungen, die eine andere Art weithin verwendeter, antibiotischer Chemikalien darstellen, zeigen das Bestreben, daß sie sich in der Natur ohne Zersetzung akkumulieren, was zu einer weiteren Art von Problemen führt. Es ist auch bekannt, daß sog. Invertseifen bemerkenswerte antibiotische Aktivitäten in geringen Konzentrationen besitzen. Es ist jedoch schwierig, Invertseifen auf ein System anzuwenden, in welchem eine Verminderung des Schäumens der Seife erwünscht ist, oder auch auf ein anionisches Emulsionssystem, weil Invertseifen mit derartigen Systemen unlösliche Komplexe bilden.

Intensive Bemühungen zur Lösung der oben erwähnten Problem führten zu der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung ist es, Verbindungen zu schaffen, die

eine antibiotische Funktion besitzen und die sich in großem Rahmen für verschiedene Anwendungsbereiche einsetzen lassen.

Verbindungen nach der vorliegenden Erfindung besitzen die folgende Formel (1).



In der obigen Formel bedeutet R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Aryl, wie beispielsweise Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen; n bedeutet 1 oder 2 und X ist (A) $-CH_2OH$ oder (B) $-COY$, wobei Y bedeutet (a) $-O(CH_2CH_2O)_mH$ (hierbei ist m eine ganze Zahl von 0 bis 12) oder (b) $-OM$ (hierbei ist M ein Alkalimetall, ein Alkalierdmetall oder NH_4 , oder (c) $-O(CH_2CH_2O)_mR_1$ (hierbei ist m, wie oben definiert, und R_1 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder (d) eine hydroxyl-substituierte Alkoxygruppe die man erhält, indem man ein Wasserstoffatom von einer Hydroxylgruppe eines polyhydrierten aliphatischen Alkohols oder einer zyklischen Gruppe entfernt, die man durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydrierung eines mehrwertigen aliphatischen Alkohols, der eine oder mehr Ätherbindungen im Ring besitzt, erhält oder sein (e) $-NR'R''$, wobei R' Wasserstoff ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und R'' aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einer substituierten Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen besteht, wobei der

Substitutionsbestandteil aus einer Hydroxylgruppe und einer Sulfogruppe in der Form eines Salzes ($-\text{SO}_3\text{M}_1$, wobei M_1 ein Alkalimetall darstellt) gebildet wird.

Die Verbindungen gemäß der oben aufgeführten Formel (1) kann man erhalten, indem man Verbindungen der Formel (2) mit einem anorganischen oder organischen Peroxid oxydiert.



wobei R und X in der Formel (2) die gleiche Bedeutung haben, wie in der Formel (1).

Die Gewinnung der Ausgangsverbindungen für die Formel (2) ist in der Deutschen Patentanmeldung P (H2603), Anmeldetag 1. Juli 1976, mit dem Titel "β-Sulvenylacrylsäureverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung", auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

Beispiele für anorganische Peroxide, die in dem oben beschriebenen Verfahren eingesetzt werden können, sind unter anderem, Wasserstoffperoxid und Natriummetaperiodat, als geeignete organische Peroxide sind m-Chlorperbenzoesäure, Perbenzoesäure und Peressigsäure zu nennen.

Die Menge des zu der Ausgangszusammensetzung der Formel (2) hinzugegebenen Peroxides richtet sich nach dem gewünschten

Oxydationsgrad des Schwefels in der Endzusammensetzung (1). Vorzugsweise verwendet man etwa 1,1 bis 1,5 Mole des Peroxids pro 1 Mol der Ausgangszusammensetzung nach Formel (2), wenn das Endprodukt die Formel $RS(O)_1-CH=CHX$ besitzt, während man etwa 2 bis 4 Mole Peroxid pro Mol der Ausgangsverbindung nach Formel (2) einsetzt, wenn das Endprodukt der Formel $RS(O)_2-CH=CHX$ entspricht.

Das in der Reaktionsmischung verwendete Lösungsmittel und die Reaktionsdauer werden in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Oxydationsmittels bestimmt. Im allgemeinen wird die Oxydationsreaktion gemäß der Erfindung in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise hydriertem Alkohol, Essigsäure oder einem chloriertem Kohlenwasserstoff, wie Chloroform oder Methylenchlorid bei einer Temperatur von -10^0 C bis $+80^0$ C durchgeführt. Im einzelnen wird, wenn Natriummetaperjodat eingesetzt wird, die Reaktion in einem hydrierten Alkohol bei 0^0 C bis 25^0 C, wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird, die Reaktion in einem hydrierten Alkohol bei 60^0 bis 70^0 C oder in Essigsäure bei $30^0 - 80^0$ C, wenn m-Chlorbenzoesäure oder Perbenzoesäure verwendet wird, die Reaktion in einem chlorierten Wasserstoff, wie beispielsweise Chloroform oder Methylenchlorid bei $0^0 - 25^0$ C und wenn Peressigsäure eingesetzt wird, die Reaktion in Essigsäure bei $-10^0 - 0^0$ C durchgeführt.

Die Verbindungen gemäß der Formel (2), die als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Zusammensetzungen gemäß der Erfin-

dung nach der Formel (1) verwendet werden, können durch ein Verfahren hergestellt werden, indem man Mercaptane der Formel (3)



in welcher R der oben angegebenen Definition entspricht, mit Propargylalkohol in der Anwesenheit eines basischen Katalysators reagieren läßt oder durch ein Verfahren, indem man Mercaptane der Formel (3) mit Acetylenmonocarboxylsäure in einer wässrigen Lösung von Alkalimetallhydroxid reagieren läßt, um eine Zusammensetzung zu bilden, die der Formel (4) entspricht



wobei R der oben angegebenen Definition entspricht und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall ist. Die Zusammensetzungen, die man durch Veresterung oder Amidbildung der Verbindungen gemäß Formel (4) erhält, können auch als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Verbindung gemäß der Erfindung verwendet werden. Bei allen oben erwähnten Verbindungen handelt es sich um neue Zusammensetzungen, die zum erstenmal synthetisiert worden sind und für welche in der eingangs erwähnten Anmeldung die Erteilung eines Patentbeschlusses beantragt wurde.

Unter den Gruppen, die durch -COY für X in den Verbindungen der Formel (2) repräsentiert, und als Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, bildet man

Hydroxyl-substituierte Alkoxygruppen durch Entfernung eines Wasserstoffatoms aus einer Hydroxylgruppe eines mehrwertigen Alkohols, und zwar im besonderen eines gesättigten aliphatischen oder alizyklischen Alkohols mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppe kann eine oder mehrere Ätherbindungen in einem Ringteil besitzen, die durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydrierung gebildet werden, aber sie enthält keine Nicht-Kohlenwasserstoffaustauschstoffe mit der Ausnahme von Hydroxylgruppen und Sauerstoff in Äther (Oxa) Funktion. Derartige Alkoxygruppen werden gebildet, indem man ein Wasserstoffatom aus einer Hydroxylgruppe eines mehrwertigen Alkohols entfernt, wie beispielsweise aus Äthylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Erythritol, Pentaerythritol, Xylitol, Sorbitol, Mannitol, Diglycerin, Dipentaerythritol, Xylitan, Sorbitan, Mannitan und Polyäthylenglycolen.

Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, die die Formel (1) besitzen, werden außerhalb medizinischer Anwendungsbereiche auch als keimtötende Mittel oder Sterilisationsmittel eingesetzt, wie auch als pilztötende Mittel und Antiseptika. Die Verbindungen gemäß der Erfindung verhindern das Wachstum von Gram-positiven Organismen, wie Staphylococcus Aureus und Bacillus Subtilis, die Mikroorganismen darstellen, die unter normalen Lebensbedingungen verschiedene Krankheiten verursachen, während sie außerdem das Wachstum von Gram-negativen Organismen wie Escherichia Coli, Proteus Vulgaris und Pseudomonas einschließlich Pseudomonas Aeruginosa verhindern, welche als

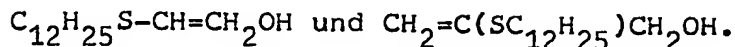
Fäulnisbakterien bekannt sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen verhindern außerdem das Wachstum verschiedener Pilze, wie *Penicillium*, *Aspergillus* und *Sozopus* und sind weiterhin wirkungsvoll gegen zum *Candida* Genus gehörende Gärstoffe, die Moniliase verursachen.

Die physiochemischen Eigenschaften und antibiotischen Aktivitäten der erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich verändern indem man verschiedene Gruppen R und X gemäß Formel (1) einsetzt und/oder die Zahl n in der Formel entsprechend wählt. Nach der Erfindung ist es dementsprechend möglich, die am besten geeignete Erfindung auszuwählen, die eine spezielle Struktur besitzt und sie auf das spezielle System von Mikroorganismen anzuwenden. Dies führt dazu, daß die Nachteile herkömmlicher, antibiotischer Chemikalien - wie z. B., daß sie infolge ihrer schlechten gegenseitigen Löslichkeit auf manche Systeme unabhängig von den nennenswerten antibiotischen Aktivitäten nicht anwendbar sind - können durch die Erfindung in einer einfachen Weise behoben werden.

Wegen der oben erwähnten Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Verbindungen als Zusätze zu verschiedenen Materialien verwendet werden, wie z. B., zu verschiedenen Arten von emulgierten Schneidölen, Reinigungsmitteln, Seifen, Shampoos, Spülmittel, Haarbehandlungsmittel, Lotionen, kosmetischen Gütern, textilen Appreturmitteln, textilen Ölen, sowie Mal- und Druckfarben.

Darstellung 1

Diese Darstellung bezieht sich auf die Synthese von



5,0 Gramm-Atome von metallischem Natrium wurden in 4 Litern Äthanol gelöst. 5,0 Mole von Laurylmercaptan wurden der Lösung tropfenweise bei Raumtemperatur beigegeben. 6,5 Mole von Propargylalkohol wurden dann der Lösung zugefügt, während die Lösung durch Eiswasser gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde lang unter Rühren bis 70⁰ C erwärmt, worauf die Mischung in Wasser gegossen und mit Benzol extrahiert wurde. Man erhielt eine Mischung mit einem Gehalt an Alkohol I (3-Lärylmercapto-2-Propenol) und an Alkohol II (2-Lärylmercapto-2-Propenol) bei einer Isolationsausbeute von 84 % bezogen auf das verwendete Mercaptan. Das Mol-Verhältnis des gebildeten Alkohols I oder II betrug 1 : 0,86. Der Alkohol I kann von dem Alkohol II unter Einsatz einer Kieselerde-Gelsäule getrennt werden.

Alkohol I (R = Dedecyl)

Schmelzpunkt: 50 bis 51⁰ C (aus Hexan)

Infrarot (KBr): 3300, 1050 cm⁻¹

Kernmagnetische Resonanz (Tetrachlorkohlenstoff, Tetramethylsilan, 60 MHz): δ 4,05 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe)
5,38 bis 5,95 ppm (m, 2H, Olefin)

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	69,8	69,7
H (%)	11,7	11,7

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die kristallinierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die Formel $C_{12}H_{25}H-CH=CH-CH_2OH$ besitzt.

Alkohol II (R-Dodecyl)

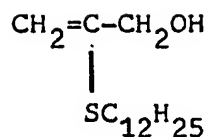
Schmelzpunkt:	42 bis 43 ⁰ C (aus Hexan)
Infrarot (KBr):	3300, 1030 cm ⁻¹
Kernmagnetische Resonanz (CCl ₄ , TMS, 60 MHz):	<p>δ 4,08 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe)</p> <p>5,38 bis 5,95 ppm (m, 2H, Olefin)</p>

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	69,9	69,7
H (%)	11,6	11,7

Aus den Ergebnissen der obigen Analyse wurde die kristallinierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die fol-

gende Formel besitzt:



Darstellung 2

Diese Darstellung bezieht sich auf die Synthese von β -Laurylsulfenylacrylsäure.

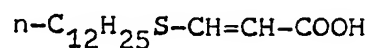
0,50 Mol Natriumhydroxid wurden in 500 ml Wasser aufgelöst. 0,55 Mol Acetylenmonocarboxylsäure wurden der Lösung tropfenweise beigegeben. 0,50 Mol Laurylmercaptan wurde der Lösung hinzugefügt, die darauf bei Raumtemperatur 3 Stunden lang gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und das gebildete Produkt wurde mit Benzol extrahiert. Man erhielt eine kristallisierte Verbindung bei einer Ausbeute von 93 % (bezogen auf das eingesetzte Mercaptan). Die erhaltene kristallisierte Verbindung wurde dann einer Infrarotanalyse, einer kernmagnetischen Resonanzanalyse und einer Elementaranalyse unterworfen, worauf man die folgenden Ergebnisse erhielt:

Infrarot:	1660 (C = O) cm^{-1}
Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , TMS):	τ 7,25 (Doppellinie, 1H, = CH-COO-)
	5,85 ppm (Doppellinie, 1H, -S-CH=)

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	66,3	66,1
H (%)	10,3	10,4

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die kristallisierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



Darstellung 3

Diese Darstellung bezieht sich auf die Synthese von β -Laurylsulfenylacrylsäuremethylester.

0,3 Mol von β -Laurylsulfenylacrylsäure, die in der Darstellung 2 synthetisiert wurde, 30 Mol Methanol und 5,0 ml konzentrierte Schwefelsäure würden in 400 ml Benzol gelöst und 50 Stunden lang auf 80⁰ erhitzt. Während der Heizperiode wurde das Wasser aus der Mischung unter Einsatz der Benzol-Wasserazeotropie entfernt. Nach der Vollendung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter einem verminderten Druck konzentriert und man erhielt eine kristallisierte Verbindung mit einer Ausbeute von 76 %.

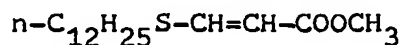
Die obige kristallisierte Verbindung wurde analysiert und man erhielt die folgenden Ergebnisse:

Schmelzpunkt:	48 bis 50 ⁰ C (aus Hexan)
Infrarot:	1710 (C = O) cm ⁻¹
Kernmagnetische Resonanz (CCl ₄ , TMS):	δ 7,55 (Doppellinie, 1H, =CH-COO-), 5,80 ppm (Doppellinie, 1H, -S-CH=).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	67,2	67,1
H (%)	10,4	10,6

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die kristallisierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



Darstellung 4:

Verschiedene Ester der β -Sulphenylacrylsäure wurden synthetisiert. Die Bedingungen und Ausbeuten der Reaktionen sind in Tabelle 1, zusammengestellt, während die Produkteigenschaften in Tabelle 2 aufgeführt sind.

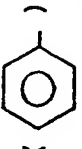
Tabelle 1: Darstellung von Estern der β -Sulphenylacrylsäure

R in β -Sul-fenyl-acryl-säure	Radikal einer OH-Gruppe	Menge von Alkohol in Mol auf 0,30 β -Sul-fenyl-acryl-säure	Katalysator	Menge des Katalysators	Lösungsmittel	Reaktions-temp. (°C)	Reaktions-dauer (h)	Produkt	Ausbeute berechnet auf β -Sul-fenylacryl-säure
$C_{12}H_{25}$	CH_3	3.0	H_2SO_4	5ml	Benzol (400m.)	80	5	$C_{12}H_{25}S-CH=CH-COOCH_3$	76
	$\begin{array}{c} OH \\ \\ OH \\ \\ -CH_2CH-CH_2 \end{array}$	2.0	Amber-lit. IR-120	10 g	Toluol (400m.)	110	5	$C_{12}H_{25}S-CH=CH-COOCH_2-CH(OH)-CH_2$	68
	$\begin{array}{c} OH \\ \\ -CH_2-CH-CH_2OH \end{array}$	3.0	Amber-lit. IR-120	10 g	Toluol (400m.)	110	5	$C_{12}H_{25}SCH=CHCOO-CH_2-CH(OH)-CH_2$	48
	$-(CH_2CH_2O)_2CH_3$	2.0	H_2SO_4	5ml	Benzol (400m.)	80	5	$C_{12}H_{25}SCH=CHCOOCH_2-CH(OH)-CH_2$	2630947
CH_3	CH_3	3.0	H_2SO_4	5ml	Benzol (400m.)	80	5	$CH_3SCH=CHCOOCH_3$	80

608885 / 1228

Oleyl (C ₁₈ H ₃₅)	CH ₃	3.0	H ₂ SO ₄	5ml	Benzol (400m)	80	5	C ₁₈ H ₃₅ SCH=CHCOOCH ₃	78
	OH OH -CH ₂ CH-CH ₂	2.0	Amber- lit IR-120	10 g	Toluol (400m)	110	5	C ₁₈ H ₃₅ SCH=CHCOOCH ₂ -CH(OH) ₂	68
	OH -CH ₂ -CH-CH ₂	3.0	Amber- lit IR-120	10 g	Toluol (400m)	110	5	C ₁₈ H ₃₅ SCH=CHCOOCH ₂ -CH(OH) ₂ -CH(OH) ₂	38
								C ₁₈ H ₃₅ SCH=CHCOOCH ₂ -CH(OH) ₂ -CH(OH) ₂ -CH(OH) ₂	36
	-(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	2.0	H ₂ SO ₄	5ml	Benzol (400m)	80	5	C ₁₈ H ₃₅ SCH=CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	72

-16-

Phenyl	CH ₃	3.0	H ₂ SO ₄	5ml	Benzol (400m)	80	5	PhSCH=CHCOOCH ₃	80
()	OH OH -CH ₂ CH-CH ₂	2.0	Amber- lit IR-120	10 g	Toluol (400m)	110	5	PhSCH=CHCOOCH ₂ -CH(OH) ₂	78
	OH -CH ₂ -CH-CH ₂	3.0	Amber- lit IR-120	10 g	Toluol (400m)	110	5	PhSCH=CHCOOCH ₂ -CH(OH) ₂ -CH(OH) ₂	29
								PhSCH=CHCOOCH ₂ -CH(OH) ₂ -CH(OH) ₂ -CH(OH) ₂	30

2630947

17-

2630947

$-(CH_2CH_2O)_2CH_3$	2.0	H_2SO_4	5ml	Benzol (400m)	80	5	$PhSCH=CHCOO(CH_2CH_2O)_2CH_3$	69
----------------------	-----	-----------	-----	------------------	----	---	--------------------------------	----

Tabelle 2: Eigenschaft der Ester von β -Sulphenylacrylsäure

2630947

Verbindung	Eigenschaft	Infrarot (cm^{-1})	NMR(CCl_4 , TMS, ppm)	Ergebnisse der Elementaranalyse gefunden: berechnet:	C(%)	H(%)	C(%)	H(%)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	mp. 48-50°C (aus Hexan)	1710 (C=O)	7.55 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.80 (doublet, 1H, -S-CH=)		67.2	10.4	67.1	10.6
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$	flüssig	3300 (-OH) 1715 (C=O)	7.34 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.75 (doublet, 1H, -S-CH=)		62.3	10.3	62.4	10.0
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$	mp. 43-46°C (aus Hexan)	3300 (-OH) 1710 (C=O)	7.38 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.81 (doublet, 1H, -S-CH=)		62.4	9.3	62.7	5.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$	mp. 45-47°C (aus Hexan)	3300 (-OH) 1713 (C=O)	7.39 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.78 (doublet, 1H, -S-CH=)		62.1	9.4	62.7	9.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	flüssig	3300 (-OH) 1710 (C=O)	7.40 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.80 (doublet, 1H, -S-CH=)		63.9	10.3	64.1	10.2

2630947

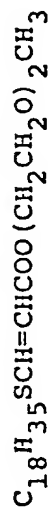
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3$	flüssig	1712 (C=O)	7.40 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.92 (doublet, 1H, -S-CH=)	45.3 5.9 45.5 6.1
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	flüssig	3300 (OH) 1715 (C=O)	7.36 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.70 (doublet, 1H, -S-CH=)	44.2 6.3 43.8 6.3
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	flüssig	3300 (OH) 1710 (C=O)	7.41 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.78 (doublet, 1H, -S-CH=)	45.6 6.0 45.5 6.1
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	flüssig	3300 (OH) 1714 (C=O)	7.38 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.70 (doublet, 1H, -S-CH=)	45.3 6.0 45.5 6.1
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	flüssig	1710 (C=O)	7.63 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.62 (doublet, 1H, -S-CH=)	49.3 7.1 49.1 7.3
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3$	mp. 40-41°C (aus Hexan)	1715 (C=O)	7.36 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.62 (doublet, 1H, -S-CH=)	72.1 11.3 72.3 11.6
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	mp. 43-44°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1715 (C=O)	7.40 (doublet, 1H, =CH-COO-), 5.70 (doublet, 1H, -S-CH=)	68.4 10.8 68.1 11.0

609885/1228

2630947



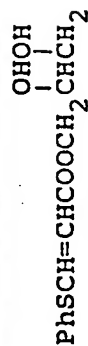
mp. 41-42°C (aus Hexan)
 3300 (OH)
 1712 (C=O)
 7.37 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.38 (doublet, 1H, -S-CH=)
 64.9 9.6 64.8 9.7



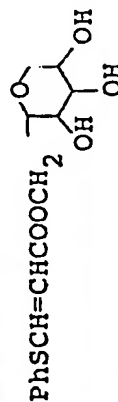
mp. 38-39°C (aus Hexan)
 1710 (C=O)
 7.62 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.48 (doublet, 1H, -S-CH=)
 68.5 10.6 68.4 10.6



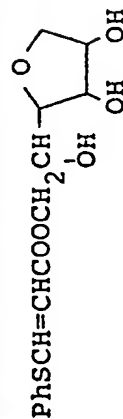
flüssig
 1715 (C=O)
 7.62 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.43 (doublet, 1H, -S-CH=)
 62.1 5.3 61.9 5.2



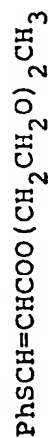
flüssig
 3300 (OH)
 1712 (C=O)
 7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.48 (doublet, 1H, -S-CH=)
 56.8 5.5 56.7 5.5



flüssig
 3300 (OH)
 1710 (C=O)
 7.38 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.42 (doublet, 1H, -S-CH=)
 55.5 5.4 55.2 5.6



flüssig
 3300 (OH)
 1715 (C=O)
 7.63 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.38 (doublet, 1H, -S-CH=)
 55.3 5.7 55.2 5.6



flüssig
 1710 (C=O)
 7.36 (doublet, 1H, =CH-COO-)
 5.42 (doublet, 1H, -S-CH=)
 59.7 6.4 59.6 6.4

Beispiel 1

0,35 Mol Natriummetaperjodat (NaIO_4) wurden in 200 ml eines gemischten Lösungsmittels, das 100 ml H_2O und 100 ml MeOH enthielt, gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurden 0,30 Mol der Mischung der Alkohole hergestellt, in der Darstellung 1 ($\text{R}=\text{C}_{12}$, (I) : (II) = 1 : 0,86) bei Raumtemperatur beigegeben. Nachdem die Reaktionsmischung bei 25°C 24 Stunden lang gerührt worden war, wurde das gebildete Natriumjodat (NaIO_3) abgefiltert. Das Filtrat wurde mit Diäthyläther extrahiert und die Mischung, die einen Alkohol (III) (3-Laurylsulfinyl-2-Propenol) und einen Alkohol (IV) (2-Laurylsulfinyl-2-Propenol) enthielt, wurde isoliert. Das Verhältnis der gebildeten Alkohole (III) zu (IV) betrug 1 : 0,86. Der Alkohol (III) kann von dem Alkohol (IV) mittels einer Kieselsäure-Gelsäule getrennt werden.

Alkohol (III) ($\text{R} = \text{Lauryl}$, $n = 1$) : flüssig

Infrarot:, 3300 (OH), 1045 (S=O) cm^{-1}

Kernmagnetische
Resonanz (CCl_4 , TMS): 4,03 (d, 2H, Methylenbindung der
Allylgruppe),

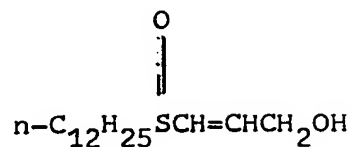
5,36 - 5,85 ppm (m, 2H, Olefin).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	65,3	65,6
H (%)	10,9	11,0

2630947

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die kristallisierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



Alkohol (IV) (R = Lauryl, n = 1) : flüssig

Infrarot: 3300 (OH), 1040 (S=O) cm^{-1}

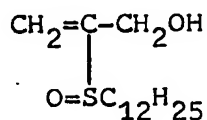
Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , TMS): δ 4,96 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe)

5,39 bis 5,83 (m, 2H, Olefin).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	65,8	65,6
H (%)	11,3	11,0

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die kristallisierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



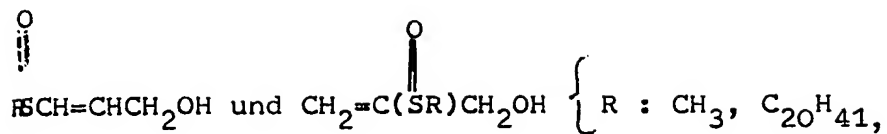
Beispiel 2

0,30 Mol einer Mischung von Alkoholen, die gemäß der Darstellung 1 erhalten wurden ($R = C_{12}$, (I) : (II) = 1 : 0,86) wurden in 500 ml Äthanol gelöst. 0,40 Mol Wasserstoffperoxyd in Form einer 30 %-igen Lösung wurden der Lösung beigegeben und die Mischung wurde für eine Dauer von 8 Stunden auf eine Temperatur von 75°C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde dann in Wasser hineingegossen und die Reaktionsprodukte wurden mit Diäthyläther extrahiert, worauf man eine Mischung von dem Alkohol (III) und dem Alkohol (IV) ($R = C_{12}$, (III) : (IV) = 1 : 0,86) mit einer Ausbeute von 72 % erhielt. Es wurde bestätigt, daß diese Alkohole (III) und (IV) mit denjenigen, die man in Beispiel 1 erhielt, identisch sind.

Beispiel 3

0,30 Mol der Mischung der Alkohole, die man gemäß der Darstellung 1 erhielt, ($R = C_{12}$, (I) : (II) = 1 : 0,86) wurden in 150 ml Chloroform gelöst. Der erhaltenen Lösung wurde eine Lösung von m-Chlorperbenzoesäure (0,33 Mol) in Chloroform (150 ml) bei Raumtemperatur zugegeben, und die Mischung wurde 1 Stunde lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann in eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat eingegossen und die Reaktionsprodukte wurden mit Diäthyläther extrahiert, worauf man eine Mischung des Alkohols (III) und des Alkohols (IV) ($R = C_{12}$, (III) : (IV) = 1 : 0,86) mit einer Ausbeute von 90 % erhielt. Es wurde bestätigt, daß diese Alkohole mit den Substanzen identisch sind, die man in Beispiel 1 erhielt.

Beispiel 5




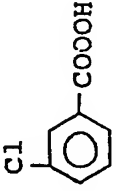
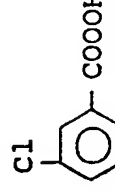
Oleyl ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}$) oder Phenyl () } wurde hergestellt. Die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, während die Eigenschaften des Produktes in Tabelle 4 aufgeführt sind.

Tabelle 3: Herstellung von $\text{R} \text{---} \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SR})\text{CH}_2\text{OH}$

R der Alkoholmischung von (I) und (II)	Oxidationsmittel	Menge an Oxidationsmittel in Mol zugefügt zu 1 Mol des gemischten Alkohols	Lösungsmittel	Reaktionstemp. (°C)	Reaktionsdauer (h)	Produkt	Gesamtwerte (%)
CH_3	NaIO_4	1.1	$\text{H}_2\text{O-MeOH}$	25	24	$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	85
	H_2O_2	1.1	EtOH	75	8	+	62
	Cl 	1.1	CHCl_3	25	1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	84
	CH_3COOOH	1.1	AcOH	-10	1		80

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	NaIO_4	1.1	$\text{H}_2\text{O-MeOH}$	25	24	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	75
	H_2O_2	1.1	EtOH	75	8	+	64
	Cl 	1.1	CHCl_3	25	1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_{20}\text{H}_{41})\text{CH}_2\text{OH}$	59
	CH_3COOOH	1.1	AcOH	-10	1		83

2630947

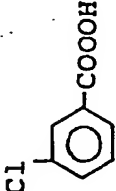
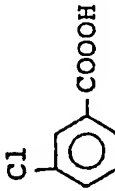
C ₁₈ H ₃₅	NaIO ₄	1.1	H ₂ O-MeOH	25	24	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}, \\ + \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_{18}\text{H}_{35})\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	83
	H ₂ O ₂	1.1	EtOH	75	8		68
		1.1	CHCl ₃	25	1		80
	CH ₃ COOH	1.1	AcOH	-10	1		63
Ph	NaIO ₄	1.1	H ₂ O-MeOH	25	24	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}, \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	75
	H ₂ O ₂	1.1	EtOH	75	8		60
		1.1	CHCl ₃	25	1		68
	CH ₃ COOH	1.1	AcOH	-10	1		70

Tabelle 4: Eigenschaft von $\text{RSCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SR})\text{CH}_2\text{OH}$

Verbindung	Eigenschaft	Infrarot (cm^{-1})	Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , TMS, δ , ppm)	Ergebnisse der Elementaranalyse			
				gefunden:	berechnet	C (%)	H (%)
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	flüssig	3300 (OH), 1645 (S=O)	4.00 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.36-5.85 (m, 2H, olefin)	40.3	6.6	40.0	6.7
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{O}=\text{SCH}_3$	flüssig	3300 (OH), 1040 (S=O)	4.90 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.39-5.85 (m, 2H, olefin)	40.1	6.8	40.0	6.7
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	m.p. 60 - 61°C (aus Hexan)	3300 (OH), 1045 (S=O)	3.98 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.30-5.88 (m, 2H, olefin)	71.2	12.3	71.4	12.0
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{O}=\text{S}-\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	63 - 64°C (aus Hexan)	3300 (OH), 1030 (S=O)	4.92 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.36-5.80 (m, 2H, olefin)	71.1	12.3	71.4	12.0
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	70 - 71°C (aus Hexan)	3300 (OH), 1036 (S=O)	4.10 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.30-5.86 (m, 2H, olefin)	70.6	11.2	70.4	11.3
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{O}=\text{S}-\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	68 - 69°C (aus Hexan)	3300 (OH), 1025 (S=O)	4.88 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.36-5.80 (m, 2H, olefin)	70.1	11.4	70.4	11.3

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH=CHCH}_2\text{OH} \end{array}$$
 flüssig

3300 (OH),	4.05 (<u>d</u> , 2H, Methylenbindung der Allyl-	54.7	5.3	54.5	5.1
1050 (S=O)	5.30-5.96 (<u>m</u> , 2H, olefin)				

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{O=S-Ph} \end{array}$$
 flüssig

3300 (OH),	4.01 (<u>d</u> , 2H, Methylenbindung der Allyl-	54.6	5.0	54.5	5.1
1053 (S=O)	5.30-5.96 (<u>m</u> , 2H, olefin)				

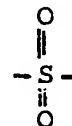
Beispiel 6

0,30 Mol der Mischung der Alkohole, die man in der Darstellung 1 erhielt ($R = C_{12}$, (I) : (II) = 1 : 0,86) und 0,80 Mol Wasserstoffperoxyd in Form einer 30 %-igen wässrigen Lösung wurden zu 200 ml Essigsäure hinzugegeben, und die Mischung wurde 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 80°C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde dann in Wasser eingegossen und die Produkte wurden mit Diäthyläther extrahiert, worauf man eine Mischung eines Alkohols (V) (3-Laurylsulfonyl-2-Propenyl) und einem Alkohol (VI) (2-Laurylsulfonyl-2-Propenol) mit einer Ausbeute von 78 % erhielt. Das Verhältnis der gebildeten Alkohole (V) zu (VI) betrug 1 zu 0,86. Der Alkohol (V) kann unter Verwendung einer Kieselsäure-Gelsäule von dem Alkohol (VI) getrennt werden.

Alkohol (V) ($R = \text{Lauryl}$, $n = 2$)

Schmelzpunkt: 88 bis 90°C (aus Hexan)

Infrarot: 3300 (OH), 1320, 1160 cm^{-1}



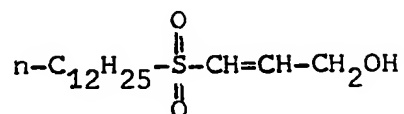
Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , TMS): δ 4,01 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe),

5,30 bis 5,78 ppm (m, 2H, Olefin).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	61,8	62,0
H (%)	10,4	10,4

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die obige Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



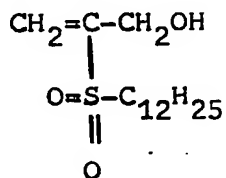
Alkohol (VI) (R = Lauryl, n = 2)

Schmelzpunkt:	95 bis 97 ⁰ C (aus Hexan)	
Infrarot/:	3300 (OH), 1310, 1150 cm ⁻¹	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Kernmagnetische Resonanz (CCl ₄ , TMS):	δ 4,90 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe), 5,25 bis 5,80 ppm (m, 2H, Olefin).	

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	62,3	62,0
H (%)	10,5	10,4

Aus den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



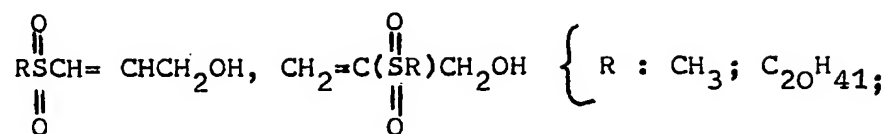
Beispiel 7

0,30 Mol der Mischung der Alkohole, die man gemäß der Darstellung 1 erhielt ($R = C_{12}$, (I) : (II) = 1 : 0,86) wurden in 150 ml Chloroform gelöst. Der Lösung wurden 0,75 Mol m-Chlorperbenzoesäure in 150 ml Chloroform bei Raumtemperatur zugegeben, und die Mischung wurde 2 Stunden lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat gegossen und die Reaktionsprodukte wurden mit Diäthyläther extrahiert. Man erhielt eine Mischung des Alkohols (V) und des Alkohols (VI) ($R = C_{12}$, (V) : (VI) = 1 : 0,86) (Ausbeute 92 %). Es wurde bestätigt, daß diese Alkohole mit denjenigen, die man in Beispiel 6 erhielt, identisch sind.

Beispiel 8

0,30 Mol der Mischung der Alkohole, die man gemäß der Darstellung 1 erhielt, ($R = C_{12}$, (I) : (II) = 1 : 0,86) wurden in 150 ml Essigsäure gelöst. 0,65 Mol Peressigsäure wurden der Lösung bei -10^0 C zugegeben, und die Mischung wurde 1 Stunde lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann in Wasser gegossen und die Reaktionsprodukte wurden mit Diäthyläther extrahiert. Man erhielt eine Mischung des Alkohols (V) und des Alkohols (VI) ($R = C_{12}$, (V) : (VI) = 1 : 0,86) (Ausbeute: 81 %). Es wurde bestätigt, daß der Alkohol (V) und der Alkohol (VI) jeweils identisch mit dem Alkohol (V) und dem Alkohol (VI), die man im Beispiel 6 erhielt, identisch war.

Beispiel 9

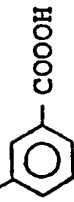
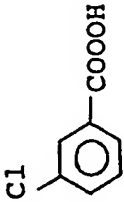


wurde hergestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt, und die Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 5: Herstellung von $\text{R-SCH=CHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SR})\text{CH}_2\text{OH}$

R die Alkohol- mischung von (I) und (II)	Oxidation mittel	Menge des Oxi- dations- mittels zugesetzt zu 1 Mol Alkohol- mischung	Lösungs- mittel	Reak- tions- temp. (°C)	Reak- tions- dauer (h)	Produkt	Gesamtausbeute (%)
CH_3	H_2O_2	2.5	AcOH	80	2	$\text{CH}_3\text{SCH=CHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	82
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	2.5	CHCl_3	25	2	+	63
	CH_3COOOH	2.5	AcOH	-10	1		70
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	H_2O_2	2.5	AcOH	80	2	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH=CHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SCH}_{20}\text{H}_{41})\text{CH}_2\text{OH}$	74
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	2.5	CHCl_3	25	2	+	62
	CH_3COOOH	2.5	AcOH	-10	1		68

2630947

Oleyl	H ₂ O ₂	2.5	AcOH	80	2	85
(C ₁₈ H ₃₅)	Cl					
		2.5	CHCl ₃	25	2	62
	CH ₃ COOH	2.5	AcOH	-10	1	68
<hr/>						
Ph	H ₂ O ₂	2.5	AcOH	80	2	72
	Cl					
		2.5	CHCl ₃	25	2	55
	CH ₃ COOH	2.5	AcOH	-10	1	50
<hr/>						
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH},$ $+$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_{18}\text{H}_{35})\text{CH}_2\text{OH}$ </div> <div> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $+$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_{18}\text{H}_{35})\text{CH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ </div> </div>						
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> $\text{PhSCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ $+$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{OH}$ </div> <div> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $+$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ </div> </div>						

609885/1228

2630947

35

Tabelle 6: Eigenschaften von $\text{RSCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SR})\text{CH}_2\text{OH}$

Verbindung	Eigenschaft	Infrarot (cm^{-1})	Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , TMS, δ , ppm)	Ergebnis der Elementaranalyse			
				gefunden:		berechnet:	
				C (%)	H (%)	C (%)	H (%)
$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	flüssig	3300 (OH), 1324, O 1150 ($-\text{S}-$)	4.01 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.30-5.78 (m, 2H, olefin)	35.0	5.8	35.3	5.9
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	flüssig	3300 (OH), 1310, O 1150 ($-\text{S}-$)	4.90 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.25-5.80 (m, 2H, olefin)	35.4	5.9	35.3	5.9
$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	m.p. 126 - 127°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1320, O 1150 ($-\text{S}-$)	4.03 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.25-5.60 (m, 2H, olefin)	68.8	11.5	68.6	11.5
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_{20}\text{H}_{41})\text{CH}_2\text{OH}$	m.p. 110 - 111°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1330, O 1150 ($-\text{S}-$)	4.85 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.28-5.90 (m, 2H, olefin)	68.7	11.4	68.6	11.5
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	m.p. 103 - 104°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1326, O 1150 ($-\text{S}-$)	4.03 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.26-5.80 (m, 2H, olefin)	67.4	10.9	67.0	10.8

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SC}_{18}\text{H}_{35})\text{CH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	m.p. 106-107°C (aus Hexan)	3300 (OH), 1300, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$ 1150 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-$)	4.88 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe), 5.30-5.90 (m, 2H, olefin)	67.3	10.6	67.0	10.8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	3300 (OH), 1328, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$ 1150 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-$)	3.98 (d, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.25-5.68 (m, 2H, olefin)	54.3	5.1	54.5	5.1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	3300 (OH), 1330, $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$ 1154 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-$)	4.92 (breit s, 2H, Methylenbindung der Allylgruppe) 5.30-5.90 (m, 2H, olefin)	54.3	5.1	54.5	5.1

3
3
3
3
1
3
3
3
3

Beispiel 10

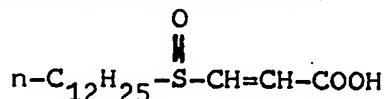
0,33 Mol Natriummetaperjodat (NaIO_4) wurden in einem gemischten Lösungsmittel aus 200 ml H_2O und 200 ml MeOH gelöst. 0,30 Mol β -Laurylsulfenylacrylsäure wurde der Lösung bei Raumtemperatur zugegeben. Nachdem die Mischung bei 25°C 24 Stunden lang gerührt worden war, wurde das gebildete Natriumjodat (NaIO_3) abgefiltert. Das Filtrat wurde mit Diäthyläther extrahiert. Man erhielt eine kristallisierte Verbindung mit einer Ausbeute von 88 %. Die Ergebnisse der Analysen der kristallisierten Verbindung sind nachfolgend aufgeführt.

Schmelzpunkt: $62 - 65^\circ \text{C}$ (aus Hexan)
 Infrarot (cm^{-1}): 3300 (OH), 1690 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$), 1050 (S=O)
 Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , ZMS): δ 7,25 (Doppellinie, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$),
 6,60 ppm (Doppellinie, 1H, $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{CH}=$).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	62,4	62,7
H (%)	7,3	7,5

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die obige kristallisierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Strukturformel besitzt:



Beispiel 11

0,30 Mol β -Laurylsulfenylacrylsäure wurden in 300 ml EtOH gelöst. 0,50 Mol Wasserstoffperoxyd in Form einer 30 %-igen Lösung wurde hinzugegeben, und die Mischung wurde 48 Stunden lang unter Rühren auf eine Temperatur von 70° C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde mit Diäthyläther extrahiert und man erhielt eine kristallisierte Verbindung (Ausbeute: 68 %). Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen bestätigten, daß die kristallisierte Verbindung, die man in diesem Beispiel erhielt, die gleich war, wie diejenige in Beispiel 10.

Beispiel 12

0,30 Mol β -Laurylsulfenylacrylsäure wurden in 200 ml Chloroform gelöst. 0,33 Mol m-Chlorperbenoesäure in 100 ml Chloroform wurden der Lösung bei 25° C beigegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde lang gerührt, und das Reaktionsprodukt wurde mit Diäthyläther extrahiert. Man erhielt eine kristallisierte Verbindung (Ausbeute: 90 %). Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung bestätigten, daß es sich bei der kristallisierten Verbindung in diesem Beispiel um die gleiche handelte, die man gemäß Beispiel 10 erhielt.

Beispiel 13

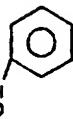
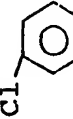
0,30 Mol β -Laurylsulfenylacrylsäure wurden in 200 ml AcOH gelöst. 0,30 Mol Peressigsäure wurden der Lösung bei -10° C zugegeben, und die Mischung wurde 1 Stunde lang gerührt. In die Reaktions-

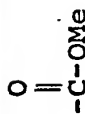
mischung wurde Wasser eingegossen, und das Reaktionsprodukt wurde mit Diäthyläther extrahiert. Man erhielt eine kristallisierte Verbindung (Ausbeute: 70 %). Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen bestätigten, daß die in diesem Beispiel erhaltene kristallisierte Verbindung die gleiche wie diejenige des Beispiels 10 war.

Beispiel 14

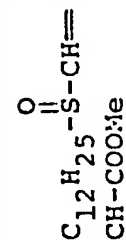
Verschiedene β -Sulfenylacrylsäuren, sowie deren Ester und Amide wurden synthetisiert. Die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefaßt, während die Eigenschaften der erhaltenen Produkte in Tabelle 8 aufgeführt sind.

Tabelle 7: Herstellung von β -Sulfinylacrylsäuren, deren Estern und Amiden

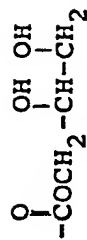
Formel (2)	Menge des Oxi-dations-mittels zugesetzt zu 0,30 Mol der Verbind-ung	Oxidations-mittel	Lösungsmittel	Reak-tions-dauer (h)	Reak-tions-temp. (°C)	Ausbeute (berech-net auf Verbin-dung) (2)	Produkt
R: Verbindung (2)	X:						
$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$		NaIO_4	0.33 MeOH (200ml) - H_2O (200ml)	24	25	88	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}-\text{COOH}$
$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$		H_2O_2	0.50 EtOH (300ml)	48	80	68	
			0.33 CHCl_3 (300ml)	1	25	90	
		CH_3COOOH					
			0.30 AcOH (200ml)	1	-10	70	
$\text{O}=\text{C}-\text{OMe}$		NaIO_4	0.33 MeOH (200ml) - H_2O (200ml)	24	25	79	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}-\text{COOMe}$
		H_2O_2	0.50 EtOH (300ml)	48	80	52	
			0.33 CHCl_3 (300ml)	1	25	92	
		CH_3COOOH	0.30 AcOH (200ml)	1	-10	64	



2630947



41

NaIO₄0.33 MeOH(200ml) -
H₂O(200ml)

24

25

82

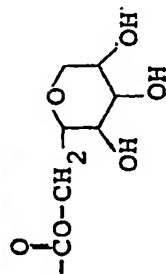
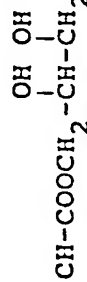
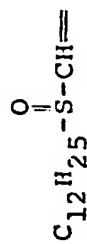
H₂O₂

0.50 EtOH(300ml)

48

80

76

NaIO₄0.33 MeOH(200ml) -
H₂O(200ml)

24

25

74

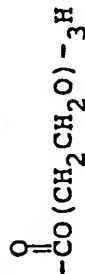
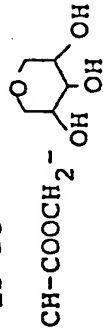
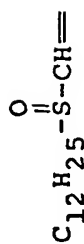
H₂O₂

0.50 EtOH(300ml)

48

80

68

NaIO₄0.33 MeOH(200ml) -
H₂O(200ml)

24

25

76

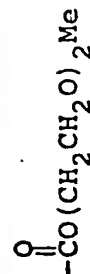
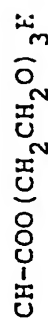
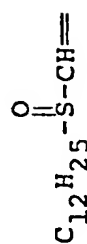
H₂O₂

0.50 EtOH(300ml)

48

80

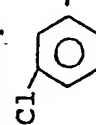
59

NaIO₄0.33 MeOH(200ml) -
H₂O(200ml)

24

25

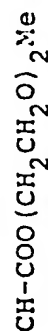
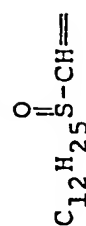
83

0.33 CHCl₃(300ml)

1

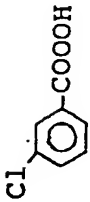
25

94

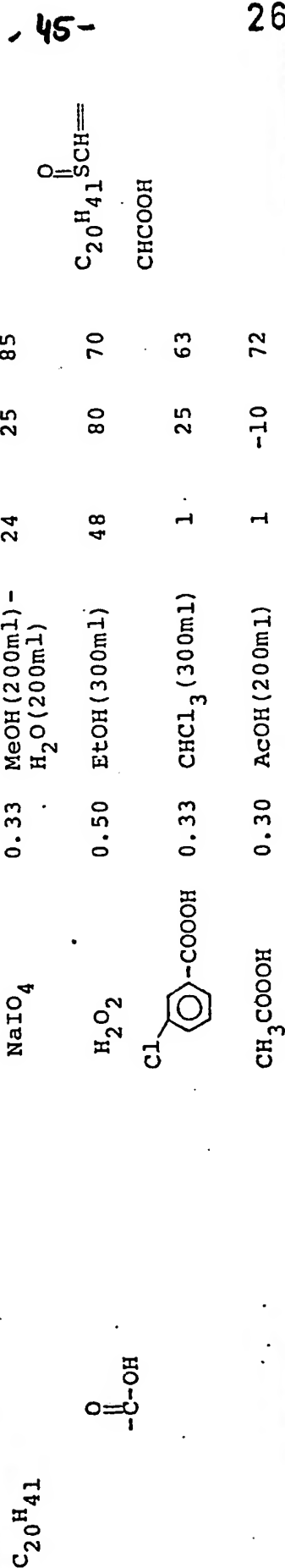
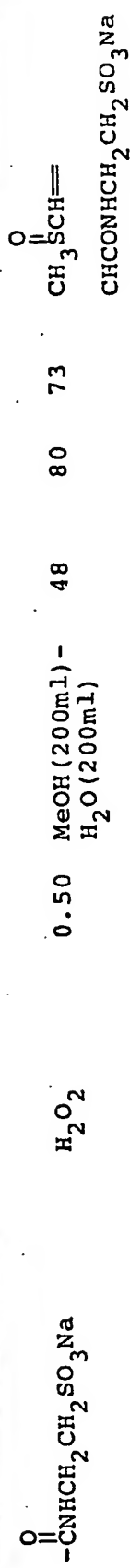
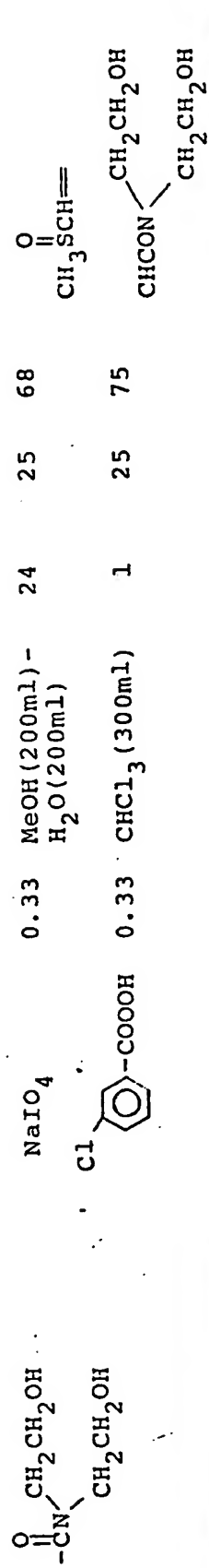


$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	NaIO_4 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	$\text{MeOH}(200\text{ml}) - \text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$	24	25	70	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}=\text{O}$
		0.33	$\text{CHCl}_3(300\text{ml})$	1	25	82	$\text{CH}-\text{CON}-\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	H_2O_2	0.50	$\text{MeOH}(200\text{ml}) - \text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$	48	80	76	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}-\text{CH}=\text{O}$
							$\text{CH}-\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
CH_3	NaIO_4	0.33	$\text{MeOH}(200\text{ml}) - \text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$	24	25	85	
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.50	$\text{EtOH}(300\text{ml})$	48	80	70	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	CH_3COOOH	0.33	$\text{CHCl}_3(300\text{ml})$	1	25	63	$\text{CH}_3-\text{SCH}=\text{CHCOOH}$
		0.30	$\text{AcOH}(200\text{ml})$	1	-10	72	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OMe} \end{array}$	NaIO_4	0.33	$\text{MeOH}(200\text{ml}) - \text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$	24	25	76	
	H_2O_2	0.50	$\text{EtOH}(300\text{ml})$	48	80	48	
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	$\text{CHCl}_3(300\text{ml})$	1	25	68	$\text{CH}_3-\text{SCH}=\text{CHCOOOme}$

2630947

CH ₃ COOH	0.30	AcOH (200ml)	1	-10	70
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	NaIO ₄	0.33 MeOH (200ml) - H ₂ O (200ml)	24	25	75
					$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\end{array}$
	H ₂ O ₂	0.50 EtOH (300ml)	48	80	63
					$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<hr/>					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	NaIO ₄	0.33 MeOH (200ml) - H ₂ O (200ml)	24	25	72
					$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\end{array}$
	H ₂ O ₂	0.50 EtOH (300ml)	48	80	63
					$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<hr/>					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	NaIO ₄	0.33 MeOH (200ml) - H ₂ O (200ml)	24	25	73
					$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\end{array}$
	H ₂ O ₂	0.50 EtOH (300ml)	48	80	56
					CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H
<hr/>					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	NaIO ₄	0.33 MeOH (200ml) - H ₂ O (200ml)	24	25	80
					$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\end{array}$
		0.33 CHCl ₃ (300ml)	1	25	83
					CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃

609885/1228



2630947

$$-\text{COCH}_3$$
$$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$$
OCC1C(O)C(O)C(O)C1C(=O)O
$$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$$

$\text{O}=\text{C}-\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml)- H ₂ O(200ml)	24	25	80	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{O}$
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	CHCl ₃ (300ml)	1	25	68	CHCOO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃

$\text{O}=\text{C}-\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml)- H ₂ O(200ml)	24	25	70	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{O}$
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	CHCl ₃ (300ml)	1	25	82	CHCON<CH ₂ CH ₂ OH CH ₂ CH ₂ OH

$\text{O}=\text{C}-\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	H ₂ O ₂	0.50	MeOH(200ml)- H ₂ O(200ml)	48	80	73	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{O}$
							CHCONHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na

Oleyl (C ₁₈ H ₃₅)	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml)- H ₂ O(200ml)	24	25	80	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{O}$
$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$	H ₂ O ₂	0.50	EtOH(300ml)	48	80	65	CHCOOH
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	CHCl ₃ (300ml)	1	25	63	
	CH ₃ COOOH	0.30	AcOH(200ml)	1	-10	70	

2630947

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml) - H ₂ O(200ml)	24	25	83	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\end{array}$
	H_2O_2	0.50	EtOH(300ml)	48	80	62	CHCOOCH_3
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	0.33	CHCl_3 (300ml)	1	25	53	
	CH_3COOH	0.30	AcOH(200ml)	1	-10	63	
<hr/>							
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml) - H ₂ O(200ml)	24	25	73	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\end{array}$
	H_2O_2	0.50	EtOH(300ml)	48	80	48	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$
<hr/>							
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml) - H ₂ O(200ml)	24	25	72	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\end{array}$
	H_2O_2	0.50	EtOH(300ml)	48	80	63	$\begin{array}{c} \text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
<hr/>							
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	NaIO_4	0.33	MeOH(200ml) - H ₂ O(200ml)	24	25	82	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\end{array}$
	H_2O_2	0.50	EtOH(300ml)	48	80	70	$\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$

2630947

48

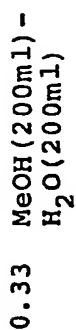
$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$
 NaIO_4 0.33 MeOH(200ml) - 24 25 63
 $\text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$
 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{O}$
 CHCl_3 0.33 CHCl₃(300ml) 1 25 70
 $\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$

$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$
 NaIO_4 0.33 MeOH(200ml) - 24 25 72
 $\text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$
 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{O}$
 CHCl_3 0.33 CHCl₃(300ml) 1 25 65
 $\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

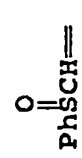
$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$
 H_2O_2 0.50 MeOH(200ml) - 48 80 43
 $\text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$
 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{O}$
 $\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

Ph
 NaIO_4 0.33 MeOH(200ml) - 24 25 63
 $\text{H}_2\text{O}(200\text{ml})$
 $\text{PhSCH}=\text{O}$
 CHCOOH
 H_2O_2 0.50 EtOH(300ml) 48 80 70
 CHCl_3 0.33 CHCl₃(300ml) 1 25 82
 CH_3COOH 0.30 AcOH(200ml) 1 -10 65

2630947



24



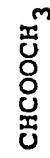
25

82

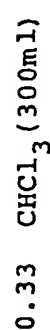
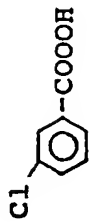


48

80



62

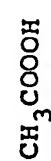


1

25



85

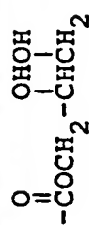


1

-10

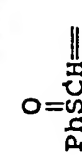


70

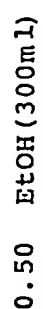


24

25



76



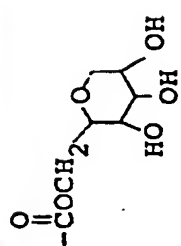
48

80



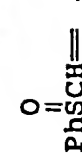
48

48

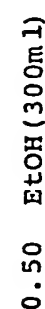


24

25



68



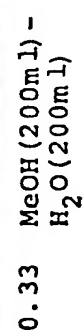
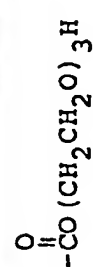
48

80



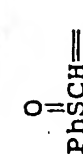
52

52

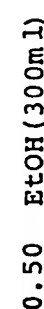


24

25



73



48

80



61

61

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me} \end{array}$	NaIO_4	0.33	$\begin{array}{c} \text{MeOH}(200\text{ml}) - \\ \text{H}_2\text{O}(200\text{ml}) \end{array}$	24	25	70	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH} = \end{array}$
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	$\text{CHCl}_3(300\text{ml})$	1	25	64	$\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	NaIO_4	0.33	$\begin{array}{c} \text{MeOH}(200\text{ml}) - \\ \text{H}_2\text{O}(200\text{ml}) \end{array}$	24	25	73	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH} = \end{array}$
	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOOH}$	0.33	$\text{CHCl}_3(300\text{ml})$	1	25	75	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CHCON} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	H_2O_2	0.50	$\begin{array}{c} \text{MeOH}(200\text{ml}) - \\ \text{H}_2\text{O}(200\text{ml}) \end{array}$	48	80	70	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH} = \end{array}$
							$\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

54

2630947

2630947

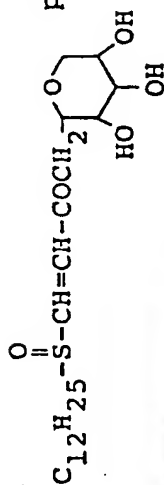
Tabelle 8: Eigenschaften von β -Sulfinylacrylsäuren, deren Estern und Amidn

Verbindung	Eigenschaft	Infrarot (cm ⁻¹)	Kernmagnetsche Resonanz (CCl ₄ , TMS, ppm)	Ergebnis der Elementaranalyse			
				gefunden: C(%)	gefunden: H(%)	berechnet C(%)	berechnet H(%)
$C_{12}H_{25}S(=O)-CH=CH-COOH$	m.p. 62 - 65°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1690 (-CO-) 1050 (-S-)	7.25 (doublet, 1H, =CH-COO) 6.60 (doublet, 1H, -S-CH=)	62.4	7.3	62.5	4.5
$C_{12}H_{25}S(=O)-CH=CH-COOCH_3$	m.p. 55 - 53°C (aus Hexan)	1710 (-C(=O)-) 1045 (-S-)	7.20 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.52 (doublet, 1H, -S-CH=)	62.3	10.1	62.0	10.4
$C_{12}H_{25}S(=O)-CH=CH-COCH_2-CH(OH)-CH_2OH$	flüssig	3300 (OH) 1715 (-C(=O)-) 1050 (-S-)	7.58 (doublet, 1H, =CH-COO-) 5.60 (doublet, 1H, -S-CH=)	62.3	9.5	62.4	9.9

609885/1228

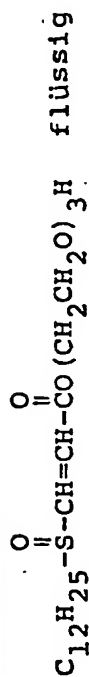
2630947

m.p. 33 - 35°C
(aus Isopro-
pylalkohol)



3300(OH)	7.60(doublet, 1H, =CH-COO)	57.6	8.3	58.0	8.8
1713(-CO-)					
1035(-S-)	5.30(doublet, 1H, -S-CH=)				

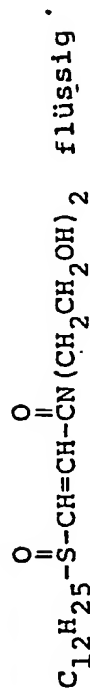
3300(OH)



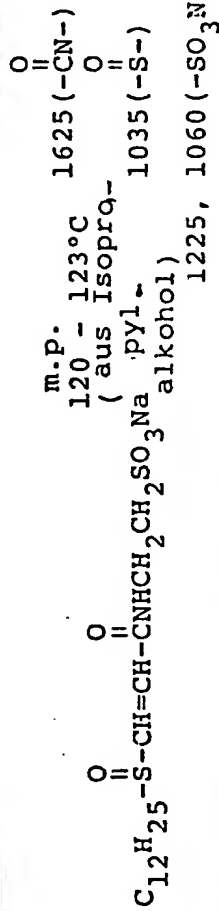
1715(-CO-)	7.33(doublet, 1H, =CH-COO-)	59.8	9.3	60.0	9.6
1050(-S-)	6.65(doublet, 1H, -S-CH=)				

509885/1228

3300(OH)



1630(-CN-)	6.95(doublet, 1H, =CH-COO-)	59.5	9.6	60.8	10.0
1050(-S-)	5.36(doublet, 1H, -S-CH=)				



1625(-CN-)	6.80(doublet, 1H, =CH-COO-)	50.3	7.6	50.6	3.0
1035(-S-)	5.90(doublet, 1H, -S-CH=)				
1225, 1060(-SO ₃ Na)	in CD ₃ OD				

2630947

$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOH}$	flüssig	3300 (OH) $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$	7.25 (doublet, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$)	35.7	4.4	35.8	4.5
		1690 ($-\text{CO}-$) $\text{O}=\text{C}-$					
		1050 ($-\text{S}-$) $\text{O}=\text{C}-$	5.50 (doublet, 1H, $-\text{S}-\text{CH}=\text{}$)				

$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3$	flüssig	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-$	7.30 (doublet, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$)	40.7	5.4	40.5	5.4
		$\text{O}=\text{C}-$	6.10 (doublet, 1H, $-\text{S}-\text{CH}=\text{}$)				

$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$	flüssig	3300 (OH) $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$	7.25 (doublet, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$)	40.7	5.7	40.4	5.8
		1710 ($-\text{C}-\text{O}-$) $\text{O}=\text{C}-$	5.92 (doublet, 1H, $-\text{S}-\text{CH}=\text{}$)				
		1040 ($-\text{S}-$) $\text{O}=\text{C}-$					

$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$	flüssig	3300 (OH) $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$	7.30 (doublet, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$)	42.6	5.8	42.9	5.8
		1715 ($-\text{C}-\text{O}-$) $\text{O}=\text{C}-$	6.10 (doublet, 1H, $-\text{S}-\text{CH}=\text{}$)				
		1030 ($-\text{S}-$) $\text{O}=\text{C}-$					

$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	flüssig	3300 (OH) $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$	7.11 (doublet, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$)	45.3	6.7	45.1	6.8
		1710 ($-\text{CO}-$) $\text{O}=\text{C}-$	5.93 (doublet, 1H, $-\text{S}-\text{CH}=\text{}$)				
		1040 ($-\text{S}-$) $\text{O}=\text{C}-$					

609885/1228

2630947

7.21 (doublet, 1H, =CH=COO-) 43.8 6.7 43.4 6.8



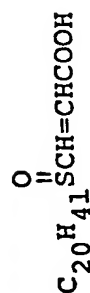
flüssig

3300 (OH)
1650 (-CN-)
1045 (-S-)

7.12 (doublet, 1H, =CH=COO-) 28.6 3.8 28.9 4.0

m.p.
110-111°C
(aus Isopropylalkohol)1625 (-CN-)
1040 (-S-)
1225, 1050 (-SO₃Na)
6.20 (doublet, 1H, -S-CH=) in CD₃OD

7.25 (doublet, 1H, =CH=COO-) 69.1 11.1 69.0 11.1

m.p.
80 - 81°C
(aus Hexan)3300 (OH)
1685 (-CO-)
1050 (-S-)

7.11 (doublet, 1H, =CH=COO-) 69.4 11.0 69.5 11.2

m.p.
75 - 76°C
(aus Hexan)1710 (-CO-)
1045 (-S-)

7.01 (doublet, 1H, =CH=COO-) 65.7 10.3 65.8 10.6

m.p.
60 - 61°C
(aus Hexan)3300 (OH)
1705 (-COO-)
1035 (-S-)

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \end{array}$		m.p. 63 - 64°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1710 (-COO-) 1028 (-S-)	7.34 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.03 (doublet, 1H, -S-CH=)	63.6 9.8 63.7 10.0	2630947
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$		m.p. 70 - 71°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1710 (-COO-) 1038 (-S-)	7.52 (doublet, 1H, =CH-COO-) 5.98 (doublet, 1H, -S-CH=)	65.2 10.4 65.4 10.6	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$		m.p. 40-41°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1645 (-CN) 1040 (-S-)	7.32 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.11 (doublet, 1H, -S-CH=)	66.3 10.8 66.5 10.9	56.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$		m.p. 130-131°C (aus Iso-propyl alcohol)	1620 (-CN-) 1035 (-S-) 1225, 1050 (-SO ₃ Na)	7.03 (doublet, 1H, =CH-COO-) 5.92 (doublet, 1H, -S-CH=)	58.4 9.3 58.3 9.3	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOH} \end{array}$		m.p. 70 - 71°C (aus Hexan)	3300 (OH) 1680 (-CO-) 1040 (-S-)	7.30 (doublet, 1H, =CH-COO-) 5.56 (doublet, 1H, -S-CH=)	68.2 10.3 68.1 10.3	

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	m.p. 73 - 74°C (aus Hexan)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	7.12 (doublet, 1H, =CH-COO-)	68.9	10.5	68.7	10.5
			1710 (-C-O-)					
			1043 (-S-)					

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	m.p. 58 - 59°C (aus Hexan)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	7.11 (doublet, 1H, =CH-COO-)	64.9	10.2	64.8	10.0
			3300 (OH)					
			1710 (-COO-)					
			1040 (-S-)					

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})_2 \end{array}$	m.p. 55 - 56°C (aus Hexan)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})_2 \end{array}$	7.30 (doublet, 1H, =CH-COO-)	67.8	9.6	67.7	9.7
			3300 (OH)					
			1715 (-COO-)					
			1020 (-S-)					

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	m.p. 68 - 69°C (aus Hexan)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-)	64.7	10.1	64.5	10.0
			3300 (OH)					
			1710 (-COO-)					
			1040 (-S-)					

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$	m.p. 38 - 39°C (aus Hexan)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$	7.21 (doublet, 1H, =CH-COO-)	70.8	4.2	70.3	4.0
			3300 (OH)					
			1640 (-CN-)					
			1030 (-S-)					

609885/1228

263094.7

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{SCH}=\text{CHCNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	m.p. 121 - 122°C (Isopropyl alcohol)	1625 (-CON-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CON-} \end{array}$	7.22 (doublet, 1H, =CH-COO-)	56.6	8.3	56.9	8.6
		1038 (-S-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$	5.93 (doublet, 1H, -S-CH=)				
		1225, 1040 (-SO ₃ Na)	in CD ₃ OD				

$\text{PhSCH}=\text{CHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOH} \end{array}$	m.p. 88 - 89°C (aus Hexan)	3300 (OH)	7.30 (doublet, 1H, =CH-COO-)	55.3	4.2	55.1	4.1
		1690 (COO) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COO-} \end{array}$					
		1035 (-S-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$	5.53 (doublet, 1H, -S-CH=)				

$\text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_3$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	m.p. 80 - 81°C (: aus Hexan)	1710 (COO-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COO-} \end{array}$	7.22 (doublet, 1H, =CH-COO~)	57.3	4.6	57.1	4.8
		1040 (-S-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$	6.34 (doublet, 1H, -S-CH=)				5.2

$\text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} \end{array}$	flüssig	3300 (OH)	7.10 (doublet, 1H, =CH-COO-)	53.4	5.2	53.3	5.2
		1715 (-COO-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COO-} \end{array}$					
		1035 (-S-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$	5.65 (doublet, 1H, -S-CH=)				

$\text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} \end{array}$	flüssig	3300 (OH)	7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-)	59.8	5.30	52.6	5.30
		1710 (-COO-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COO-} \end{array}$					
		1030 (-S-) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$	6.01 (doublet, 1H, -S-CH=)				

2630947

$\text{PhSCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	flüssig	3300 (OH)	7.30 (doublet, 1H, =CH=COO-)	54.6	6.1	54.9	6.1
		1710 (-COO-)	5.88 (doublet, 1H, -S-CH=)				
		1038 (-S-)					
$\text{PhSCH}=\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	flüssig	3300 (OH)	7.20 (doublet, 1H, =CH=COO-)	55.0	6.2	55.1	6.1
		1635 (-CN-)	6.13 (doublet, 1H, -S-CH=)				
		1038 (-S-)					
$\text{PhSCH}=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$		1630 (-CON-)	7.24 (doublet, 1H, =CH=COO-)	42.3	3.8	42.4	3.9
		1038 (-S-)	5.84 (doublet, 1H, -S-CH=)				
		1225, 1040 (-SO ₃ Na)	in CD ₃ OD				

2630947

3

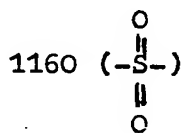
009885/1228

Beispiel 15

0,30 Mol β -Laurylsulfenylacrylsäure wurden in 200 ml Essigsäure aufgelöst. 0,70 Mol Wasserstoffperoxid in der Form einer 70 %-igen wässrigen Lösung wurde beigegeben, und die Mischung wurde eine Stunde lang bei einer Temperatur von 80° C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, und das Reaktionsprodukt wurde mit Diäthyläther extrahiert, worauf die Ätherschicht mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach der Entfernung des Äthers erhielt man eine kristallisierte Verbindung. Die Ergebnisse der Analysen der kristallisierten Verbindung sind wie folgt:

Schmelzpunkt: $105 - 180^{\circ}$ C (aus EtOH)

Infrarot (cm^{-1}): 3300 (OH), 1690 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$), 1320,



Kernmagnetische Resonanz
(CCl_4 , TMS):

\wedge (Doppellinie, 1H, $=\text{CH}-\text{COO}-$),

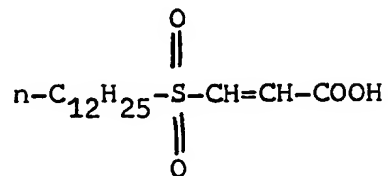
6,82 ppm (Doppellinie, 1H, $-\text{SO}_2-\text{CH}=$).

Ergebnis der Elementaranalyse:

	gefunden:	berechnet:
C (%)	62,4	62,7
H (%)	7,3	7,5

Nach den Ergebnissen der obigen Analysen wurde die obige kristal-

lisierte Verbindung dahingehend identifiziert, daß sie die folgende Formel besitzt:



Beispiel 16

Verschiedene β -Sulfonylacrylsäuren, sowie deren Ester und Amide wurden synthetisiert. Die Bedingungen und Ausbeuten der Reaktionen sind in Tabelle 5 dargestellt, während die Eigenschaften der Reaktionsprodukte in Tabelle 6 zusammengefaßt sind.

Tabelle 9: Herstellung von β -Sulfonylacrylsäuren, deren Estern und Amiden

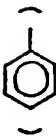
Verbindung (2) R:	X:	Menge von H_2O_2 zugesetzt zu 0,30 Mol der Verbin- dung (2)	Lösungs- mittel	Reak- tions- temp. (°C)	Reak- tions- dauer 1 h	Produkt	Ausbeute (berech- net auf Verbin- dung) (2)) (%)
$C_{12}H_{25}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -COH \end{array}$	0.70	AcOH (200m)	80	1	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_{12}H_{25}SCH=CHCOOH \end{array}$	92
	$\begin{array}{c} O \\ \\ -COMe \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_{12}H_{25}SCH=CHCOOMe \end{array}$	88
	$\begin{array}{c} OH \quad OH \\ \quad \\ -COCH_2CH-CH_2 \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} OH \quad OH \\ \quad \\ C_{12}H_{25}SCH=CHCOOCH_2CH-CH_2 \end{array}$	82
	$\begin{array}{c} O \\ \\ -COCH_2 \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_{12}H_{25}SCH=CHCOOCH_2 \end{array}$	64
	$\begin{array}{c} HO \\ \\ -CH(CH_2CH_2O)_3H \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} HO \\ \\ C_{12}H_{25}SCH=CH-CH=CH-COO(CH_2CH_2O)_3H \end{array}$	83
	$\begin{array}{c} O \\ \\ -CO(CH_2CH_2O)_2Me \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} O \\ \\ C_{12}H_{25}SCH=CH-CH=CH-COO(CH_2CH_2O)_2Me \end{array}$	26385
	$\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ \\ -CN \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ \\ C_{12}H_{25}SCH=CH=CH=CON \end{array}$	26385

CH_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$	0.70	AcOH (200m)	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOH} \end{array}$	90
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COMe} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	82
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0.70	wie oben	80	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	64
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	0.70	wie oben	80	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	73
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	68
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	82
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCON} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	74

2630947

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$	0.70	AcOH (200m)	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCOOH} \end{array}$	82
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COMe} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	63
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$	74
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \text{HO} \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \text{HO} \end{array}$	70
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	68
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	72
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{S}-\text{CH}=\text{CHCON} \end{array}$	70

Oleyl (C ₁₈ H ₃₅)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$	0.70	AcOH (200ml)	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOH} \end{array}$	90
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_3 \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	53
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	64
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CH} \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH} \end{array}$	82
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HO} \\ \parallel \quad \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HO} \\ \parallel \quad \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	93
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	82
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCON} \end{array}$	80

Ph ()	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$	0.70	AcOH (200ml)	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOH} \end{array}$	83
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COMe} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	85
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{HOH} \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{HOH} \end{array}$	80
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	0.70	wie oben	50	48	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	78
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{array}$	62
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \end{array}$	90
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	0.70	wie oben	80	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCON} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	86

609885/1228

2630947

Tabelle 10: Eigenschaften von β -Sulfonylacrylsäuren, deren Estern und Amidon

Verbindung	Eigenschaft	Infrarot (cm^{-1})	Kernmagnetische Resonanz (CCl_4 , TMS, ppm)	Ergebnisse der Elementar- analysen		
				gefunden:	berechnet:	
				C(%)	H(%)	C(%) H(%)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 	mp. 105 - 108°C (aus EtOH)	3300 (-OH) 1690 (-COO-) 1320, 1160 (-SO ₂ -)	7.20 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.82 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	61.2	6.6	60.8 6.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}$ 	mp. 88 - 85°C (aus EtOH)	1710 (-COO-) 1320, 1150 (-SO ₂ -)	7.30 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.00 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	60.1	9.3	60.4 9.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 	flüssig	3300 (OH) 1710 (-COO-) 1310, 1150 (-SO ₂ -)	7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.01 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	55.5	9.3	55.7 9.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 	flüssig	3300 (OH) 1710 (-COO-) 1300, 1130 (-SO ₂ -)	7.10 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.00 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	56.3	8.2	56.0 8.5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ 	flüssig	1705 (-COO-) 1310, 1150 (-SO ₂ -)	7.20 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.93 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	59.9	9.0	57.8 9.2

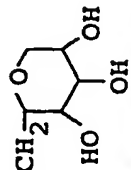
2630947

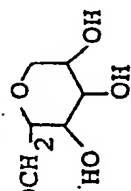
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}$	flüssig	1710 (-COO-) 1320, 1150 (-SO ₂ -)	7.23 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.90 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	58.7	9.0	59.1	9.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CON} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	flüssig	3300 (OH) 1630 (-CN-) 1318, 1150 (-SO ₂ -)	7.15 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.92 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	58.0	9.1	58.3	9.5
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SCH}=\text{CHCOOH}$	mp. 63 - 64°C (aus EtOH)	3300 (-OH) 1693 (-COO-) 1320, 1160 (-SO ₂ -)	7.13 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.92 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	26.3	3.5	26.4	3.3
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3$	m.p. 43 - 44°C (aus EtOH)	1713 (-COO-) 1320, 1148 (-SO ₂ -)	7.18 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.06 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	36.6	5.1	36.6	4.9
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}\text{CH}_2$	flüssig	3300 (-OH) 1705 (-COO-) 1310, 1148 (SO ₂ -)	7.20 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.03 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	37.8	5.7	37.5	5.4
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	flüssig	3300 (-OH) 1705 (-COO-) 1305, 1130 (-SO ₂ -)	7.31 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.20 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	40.8	5.5	40.5	5.4

2630947

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	1708 (-COO-) 7.20 (doublet, 1H, =CH-COO-) 42.8 6.4 42.5 6.4 1312, 1148 (-SO ₂ -) 6.89 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	1710 (-COO-) 7.11 (doublet, 1H, =CH-COO-) 42.6 6.3 42.9 6.4 1330, 1148 (-SO ₂ -) 6.92 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCON} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	3300 (-OH) 1628 (-CN-) 7.03 (doublet, 1H, =CH-COO-) 40.3 6.4 40.5 6.4 1318, 1150 (-SO ₂ -) 6.98 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	mp. 110 - 111°C (aus EtOH)	3300 (OH) 1693 (-COO-) 7.20 (doublet, 1H, =CH-COO-) 71.6 11.5 71.8 11.5 1320, 1150 (-SO ₂ -) 6.93 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	mp. 90 - 91°C (aus EtOH)	1715 (-COO-) 7.30 (doublet, 1H, =CH-COO-) 66.3 11.3 66.0 11.1 1320, 1140 (-SO ₂ -) 7.05 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	mp. 88 - 89°C (aus EtOH)	3300 (OH) 1713 (-COO-) 7.11 (doublet, 1H, =CH-COO-) 64.0 10.4 63.6 10.3 1312, 1148 (-SO ₂ -) 7.02 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)

2630947

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 	m.p. 68 - 69°C (aus EtOH)	3300 (OH) 1710 (-COO-) 1300, 1133 (-SO ₂ -)	7.13 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.11 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	61.6 9.7 61.9 9.7	2630947
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	1703 (-COO-) 1310, 1150 (-SO ₂ -)	7.08 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.88 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	63.4 10.2 63.5 10.3	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	1710 (-COO-) 1320, 1148 (-SO ₂ -)	7.03 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.92 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	64.5 10.3 64.8 10.5	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{SCH}=\text{CHCON} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	3300 (OH) 1625 (-CN-) 1318, 1150 (-SO ₂ -)	7.21 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.85 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	64.6 10.5 64.4 10.5	40.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	mp. 95 - 96°C (aus EtOH)	3300 (-OH) 1685 (-COO-) 1325, 1160 (-SO ₂ -)	7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-) 6.90 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	65.1 9.8 65.2 9.9	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SCH}=\text{CHCOOCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	mp. 76 - 77°C (aus EtOH)	1705 (-COO-) 1315, 1158 (-SO ₂ -)	7.31 (doublet, 1H, =CH-COO-) 7.05 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	66.3 10.2 66.0 10.1	

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	mp. 98 - 99°C (aus EtOH)	1710 (-COO-) 7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-) 1315, 1148 (-SO ₂ -) 7.05 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	53.4	4.5	53.1	4.5
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	3300 (OH) 1710 (-COO-) 7.30 (doublet, 1H, =CH-COO-) 1315, 1148 (-SO ₂ -) 7.10 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	50.6	4.8	50.3	4.9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 	flüssig	3300 (OH) 1720 (-COO-) 7.13 (doublet, 1H, =CH-COO-) 1300, 1140 (-SO ₂ -) 7.03 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	50.4	5.0	50.3	5.0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	1710 (-COO-) 7.13 (doublet, 1H, =CH-COO-) 1305, 1148 (-SO ₂ -) 6.5 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	52.5	5.6	52.3	5.9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSCH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	1710 (-COO-) 7.25 (doublet, 1H, =CH-COO-) 1320, 1150 (-SO ₂ -) 6.83 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	53.4	5.9	53.5	5.8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhS}-\text{CH}=\text{CHCON} < \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	flüssig	3300 (-OH) 1625 (-CN-) 7.03 (doublet, 1H, =CH-COO-) 1318, 1150 (-SO ₂ -) 6.87 (doublet, 1H, -SO ₂ -CH=)	52.4	5.6	52.2	5.7

2630947

Beispiel 17

Dieses Beispiel zeigt die antibiotischen Aktivitäten und die wachstumsverhindernden Wirkungen der Verbindungen gegen Gram-positive und Gram-negative Mikroorganismen.

Entsprechend dem Untersuchungsverfahren unter Verwendung der mit den Verbindungen vermischten Agarkultur-Medien wurden die Konzentrationen der erfindungsgemäßen Verbindungen bestimmt, die erforderlich ist, um das Wachstum verschiedener Organismen zu verhindern.

1 ml einer Lösung je einer der Verbindungen mit einer vorbestimmten Konzentration, wie sie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt ist, wurde in eine Petri-Schale eingebracht und 19 ml eines vorher zur Verflüssigung erwärmten Sabouraud-Agarkultur-Mediums wurden der obigen Lösung zugesetzt und mit dieser gleichmäßig vermischt. Dann ließ man die Mischung abkühlen und sich verfestigen. Eine Platinschlinge einer Suspension, die eine Million Zellen eines Organismus pro einen ml enthielt, wurde auf die Oberfläche des Kulturmediums aufgebracht, worauf das Ganze in einer thermostatisch, bei 30⁰ C gehaltenen Kammer 72 Stunden bebrütet wurde. Der Wachstumszustand des Organismus auf jedem Kulturmedium nach der Bebrütung wurde festgestellt, und die Minimalkonzentration der entsprechenden Verbindung, die notwendig ist, um das Wachstum des Organismus in dem Kulturmedium zu verhindern, wurde bestimmt.

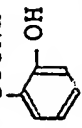
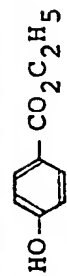
Die Bezugssymbole, die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt sind, besitzen die folgende Bedeutung:

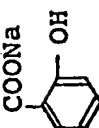
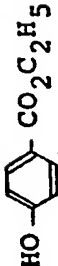
+: Ein Wachstum war zu beobachten; eine wachstumsverhindernde Wirkung ließ sich nicht feststellen-

+: In einem gewissen Umfang war ein Wachstum zu beobachten; eine merkliche wachstumsverhindernde Wirkung war festzustellen.

-: Ein Wachstum war nicht zu beobachten; eine vollständige wachstumsverhindernde Wirkung war festzustellen.

Verbindung gemäß der Erfindung	Minimalkonzentration zur Ver- hütung des Wachstums					
	Art des Organismus	Staphylococcus aureus Bacillus subtilis				
Konzentration der Verbindungen (ppm)	1000	500	100	1000	500	100
$\text{O}=\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$	-	-	-	-	-	-
$\text{O}=\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$	-	-	+	-	+	+
$\text{O}=\text{S}-\text{CH}=\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$	-	-	-	-	-	+
$\text{O}=\text{S}-\text{CH}=\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$	-	-	+	-	-	+
$\text{O}=\text{S}-\text{CH}=\text{CHCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	-	+	+	-	+	+
Vergleichsverbindung						
COONa 	-	+	+	-	+	+
Vergleichsverbindung						
 HO-C ₆ H ₄ -CO ₂ C ₂ H ₅	-	-	+	-	+	+
Vergleichsverbindung						

Verbindung gemäß der Erfindung	Minimalkonzentration zur Verhütung des Wachstums					
	Art des Organismus		Staphylococcus aureus			
	Konzentration der Verbindungen (PPM)	500	100	50	500	100
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-CH=CH-COOH}$		-	-	-	-	-
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-CH=CH-COOH}$		-	+	+	-	+
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	+	+
COONa 		+	+	+	+	+
Vergleichsverbindung						
		-	+	+	+	+
Vergleichsverbindung						

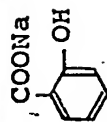
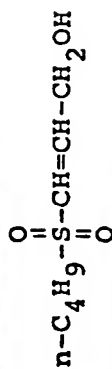
Verbindung gemäß der Erfindung	Minimalkonzentration zur Verhütung des Wachstums									
	Art des Organismus		Escherichia		Proteus		Pseudomonas			
	Konzentration der Verbindungen (ppm)		coli		vulgaris		aeruginosa			
	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500
$n-C_4H_9-S-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH}=CH-COOCH_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$n-C_4H_9-S-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH}=CH-COOCH_3$	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+
<div>COONa</div> 	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vergleichsverbindung										
	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
Vergleichsverbindung										

2630947

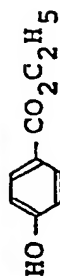
Minimalkonzentration zur Verhütung des Wachstums

Art des Organismus
 Escherichia coli
 Proteus vulgaris
 Pseudomonas aeruginosa

Verbindung gemäß der Erfindung
 Konzentration der Verbindungen (PPM) 1000 500 100 1000 500 100 1000 500 100



Vergleichsverbindung



Vergleichsverbindung

28.

2630947

2630947

Minimalkonzentration zur Verhütung des Wachstums

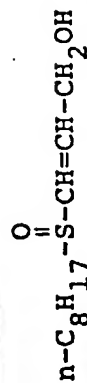
Verbindung gemäß der Erfindung	Art des Organismus		Staphylococcus aureus		Bacillus subtilis		Escherichia coli		Proteus vulgaris		Pseudomonas aeruginosa	
	Konzentration der Verbindungen (PPM)		1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100	1000



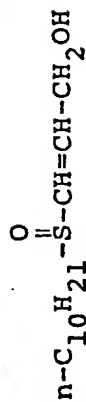
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



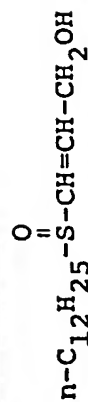
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



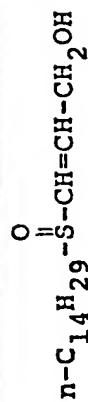
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---



-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

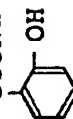


-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

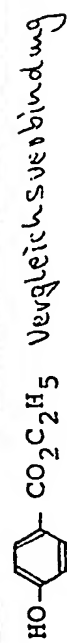


-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

COONa



Vergleichsverbindung



-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

2630947

Minimalkonzentration zur Verhütung des Wachstums

Verbindung gemäß der Erfindung	Art des Organismus Konzentration der Verbindungen (PPM)	Staphylococcus aureus			Bacillus subtilis			Escherichia coli			Proteus vulgaris			Pseudomonas aeruginosa		
		500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50	500	100	50
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
$\text{n-C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
$\text{n-C}_3\text{H}_7\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+
$\text{n-C}_4\text{H}_9\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_6\text{H}_{13}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-CH=CH-COOCH}_3$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

609885/1228

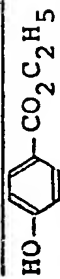
609885/1228

$$\begin{array}{l} \text{n-C}_4\text{H}_9-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H} \\ \text{n-C}_4\text{H}_9-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \end{array}$$

COONa



Vergleichsverbinding



Vergleichsverbindung

82-

2630947

Bakterien		Pilze		Tiere		Pflanzen	
Staphylococcus aureus	Bacillus subtilis	Escherichia coli	Proteus vulgaris	Pseudomonas aeruginosa			
1000	500	100	1000	500	100	1000	500
100	100	100	1000	500	100	1000	500

263.0947

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(Vergleichsverbindung)																			
$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(Vergleichsverbindung)																			
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(Vergleichsverbindung)																			

Beispiel 18

Dieses Beispiel zeigt die Versuchsergebnisse betreffend die wachstumsverhütenden Wirkungen verschiedener erfindungsgemäßer Verbindungen gegenüber Pilzen und Hefebakterien.

1 ml einer Lösung jeder dieser Verbindungen mit der in der folgenden Tabelle angegebenen Konzentration wurde zusammen mit 19 ml eines durch vorherige Erhitzung flüssiggemachten Agarkultur-Mediums nach Sabouraud in eine Petri-Schale von 9 cm Durchmesser eingefüllt, die in einem Autoklaven sterilisiert war, worauf die Lösungen gleichmäßig miteinander gemischt wurden. Dann ließ man sie sich in Form einer Platte verfestigen.

Nach dem allgemeinen Verfahren zur "Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Schimmelpilze", das in der Japanischen Technischen Standardvorschrift (JIS) Nr. Z-2911 angegeben ist, wurde jedes dieser Sabouraud-Kulturmedien jeweils mit einem Gehalt an der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen bestimmten Verbindung mit einer Platinschlinge einer Suspension geimpft, die Sporen *Penicillium Citrinum*, *Aspergillus Niger* oder *Trichophyton mentagrophytes* oder einer Suspension von *Candida Albicans* enthielt, wobei es sich um eine repräsentative Hefe handelt. Die Organismen auf den Kultivierungsplatten wurden 5 Tage lang in einer auf 25⁰ C gehaltenen Thermostatkammer bebrütet. Nach dem Ende der Bebrütungszeit wurde das Wachstum der Pilze und der Hefe festgestellt, und die Minimalkonzentrationen der jeweiligen Verbindungen, die zur Verhütung des Wachstums eines jeden Or-

ganismus erforderlich waren, wurden ermittelt, um die Wirkung der Verbindungen festzustellen

Minimalkonzentration zur Verhütung des Wachstums												
Verbindung gemäß der Erfindung	Art des Organismus		Penicillium citrinum		Aspergillus niger		Trichophyton mentagrophytes		Candida albicans			
	Konzentration der Verbindungen (PPM)		500	100	50	500	100	50	500	100	50	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
$\text{n-C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			-	+	+	±	+	+	-	+	+	
$\text{n-C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			-	+	+	-	+	+	-	±	+	
$\text{n-C}_4\text{H}_9-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			-	+	+	-	+	+	-	+	+	
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			+	+	+	-	+	+	-	+	+	
$\text{n-C}_6\text{H}_{13}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			-	-	+	-	+	+	-	-	±	
$\text{n-C}_8\text{H}_{17}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			-	-	-	-	+	+	-	-	-	
$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			-	-	+	±	+	+	-	-	-	
$\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			+	+	+	+	+	+	-	-	-	
$\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$			+	+	+	+	+	+	-	±	+	

$n-C_{16}H_{33}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-CH=CH-COOCH_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
$n-C_{18}H_{37}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-CH=CH-COOCH_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Potassium sorbate (Vergleichsverbindung)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Anhydrous sodium acetate (Vergleichsverbindung)	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+

Verbindung gemäß der Erfindung	Minimalkonzentration zur Verhütung des									
	Art des Organismus		Wachstums		Trichophyton		Candida			
	Penicillium citrinum	Aspergillus niger	1000	500	100	1000	500	100	1000	500
Verbindungen (PPM)	1000	500	100	1000	500	100	1000	500	100	1000
$\text{n-C}_8\text{H}_{17}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+
$\text{n-C}_8\text{H}_{17}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+
Potassium sorbate (Vergleichsverbindung)	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+
Anhydrous sodium acetate (Vergleichsverbindung)	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+

[illegible]

91

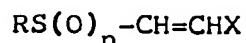
(Vergleichsverbundung.)

Anhydrous sodium acetate

(: Vergleichsverbindung)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen mikrobentötende Wirkungen gegenüber einem oder mehreren Bakterien, Pilzen und Hefen. Sie können als Schutzmittel und Antiseptika, in kosmetischen Ölen, Lotionen und Cremes sowie in Zusammensetzungen von pharmazeutischen Ölen, Lotionen und Cremes für lokale Anwendungen eingesetzt werden. Sie lassen sich anstelle von Schutzmitteln und Antiseptika einsetzen, die üblicherweise für derartige Zusammensetzungen verwendet werden und zwar etwa in den gleichen Konzentrationen. Im besonderen lassen sie sich anstelle von Natriumsalicylat, Äthylparaben, Kaliumsorbat und wasserfreiem Natriumacetat verwenden, die die üblichen Schutzmittel in herkömmlichen Zusammensetzungen darstellen, in welchen diese Schutzmittel eingesetzt werden.

1. Verbindung der Formel:

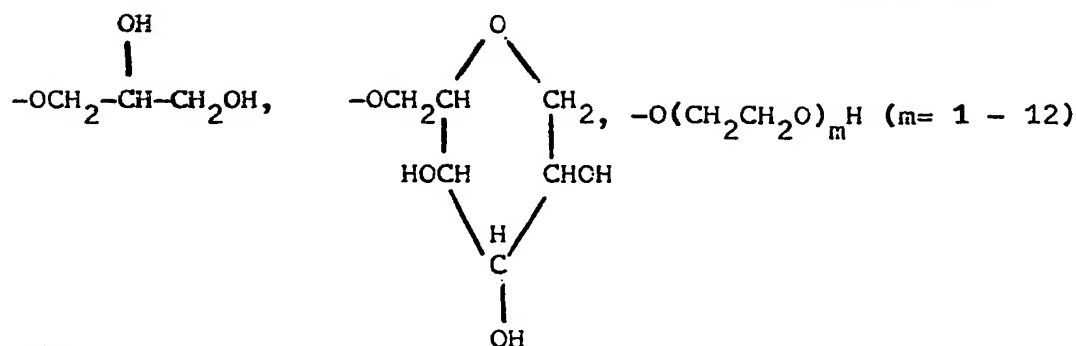


in welcher R Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe, n 1 oder 2, und X $-CH_2OH$ oder $-COY$ bedeutet, wobei Y (a) eine Hydroxylgruppe oder ein Alkalimetall, ein Alkalierdmetall oder dessen NH_4 Salz, (b) eine Alkoxygruppe, eine Alkoxyethoxygruppe oder eine Alkoxyäthenoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, (c) eine hydroxylsubstituierte Alkoxygruppe gebildet durch die Entfernung eines Wasserstoffatoms aus einer Hydroxylgruppe eines mehrwertigen Alkohols, der eine oder mehrere Ätherbindungen, gebildet durch intramolekulare oder intermolekulare Dehydrierung aufweisen kann, oder (d) $-NR'R''$ darstellt, wobei R' ein Wasserstoffatom, ein Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und R'' Wasserstoffalkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einer substituierten Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei der Substitutionsbestandteil aus einer Hydroxylgruppe und einer Sulfogruppe in der Form eines Salzes gebildet wird.

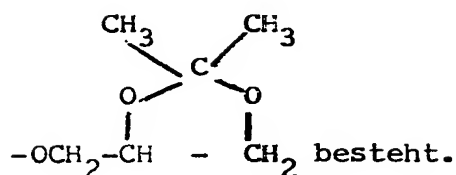
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine gradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.
3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n gleich 1 ist.

4. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich CH_2OH ist.
5. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich CH_2OH ist.
6. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich $-\text{COY}$ ist.
7. Eine Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich $-\text{COY}$ ist.
8. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine Hydroxylgruppe oder ein Alkalimetallsalz hiervon ist.
9. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine Hydroxylgruppe oder ein Alkalimetallsalz hiervon ist.
10. Eine Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Y aus einer Alkoxygruppe mit einem bis 3 Kohlenstoffatomen, einer Alkoxyäthoxy mit eins bis 3 Kohlenstoffatomen in dem Alkylbestandteil, einer Alkoxydiäthenoxygruppe mit eins bis 3 Kohlenstoffatomen in dem Alkylbestandteil,

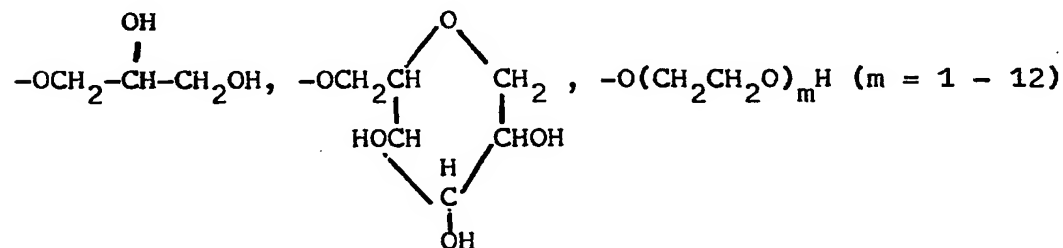
2630947



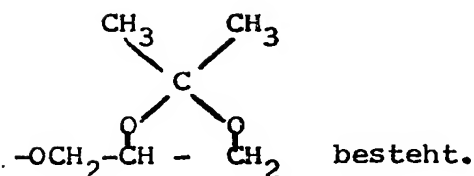
oder



11. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
Y aus einer Alkoxygruppe mit einem bis 3 Kohlenstoff-
atomen, einer Alkoxyäthoxy mit eins bis 3 Kohlenstoffatomen
in dem Alkylbestandteil, einer Alkoxydiäthenoxygruppe mit
eins bis 3 Kohlenstoffatomen in dem Alkylbestandteil,



oder



12. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
Y gleich $-NR'R''$ ist.
13. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
Y gleich $-NR'R''$ ist.
14. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß
R' aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen
oder einer Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen
besteht, während R'' aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3
Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffato-
men oder einer substituierten Alkylgruppe mit 2 bis 3 Koh-
lenstoffatomen besteht, wobei der Substitutionsbestandteil
aus $-SO_3M$ gebildet wird, wobei M ein Alkalimetall ist, dar-
stellt.
15. Verbindung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß
R' aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen
oder einer Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen
besteht, während R'' aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3
Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffato-
men oder einer substituierten Alkylgruppe mit 2 bis 3 Koh-
lenstoffatomen besteht, wobei der Substitutionsbestandteil
aus $-SO_3M$ gebildet wird, wobei M ein Alkalimetall ist, dar-
stellt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsverbindung mit der Formel:



mit einem anorganischen oder organischen Peroxyd oxidiert.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische oder organische Peroxyd Wasserstoffperoxys, Natriummetaperjodat, m-Chlorbenzoesäure, Perbenzoesäure oder Peressigsäure ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,1 bis 1,5 Mole des anorganischen oder organischen Peroxyds pro 1 Mol der Ausgangsverbindung verwendet, um eine Verbindung herzustellen, in welcher n gleich 1 ist.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man 2 bis 4 Mole des anorganischen oder organischen Peroxyds pro Mol der Ausgangsverbindung verwendet, um eine Verbindung herzustellen, in welcher n gleich 2 ist.